

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321520

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

C08F212/14
C08F220/10
// G03F 7/039

(21)Application number : 2002-126419

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2002

(72)Inventor : MURAKAMI YOHEI
YOSHIDA MASATOSHI
KONOSU OSAMU
GOTO SHINICHI
ARAKAWA MOTOHIRO
UKAMURA TADAYOSHI

(54) COPOLYMER HAVING ALCOHOLIC HYDROXY GROUP, AROMATIC RING AND LEAVING GROUP BY PROTON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a copolymer exhibiting a high-level characteristics such as change in solubility in an alkaline aqueous solution before and after treatment with a free proton, adhesiveness to a substrate, developability, chemical resistance and etching resistance, suitably applicable to various applications and having a leaving group by a proton.

SOLUTION: The copolymer has a hydroxy group bonded to the main chain through one carbon atom, an aromatic ring and the leaving group by the proton. The copolymer having the leaving group by the proton has 20×10^{-10} – $1,500 \times 10^{-10}$ m/s alkali dissolving rate before the leaving group is released by the proton.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321520

(P2003-321520A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
220/10		220/10	4 J 1 0 0
// G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-126419 (P2002-126419)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 村上 洋平

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコール性水酸基と芳香族環とプロトンによる脱離性基を有する共重合体

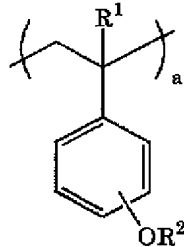
(57) 【要約】

【課題】 遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができるプロトンによる脱離性基を有する共重合体を提供する。

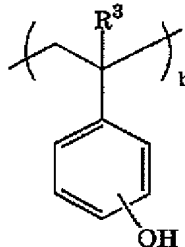
【解決手段】 1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有する共重合体であって、該プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.500 \times 10^{-10}$ m/秒であるプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【特許請求の範囲】

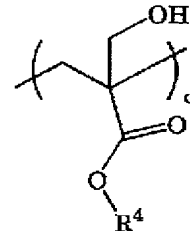
【請求項 1】 1 個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有する共重合体であって、該プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が 2.0×10



(A)



(B)



(C)

(1)

【式中、 R^1 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、プロトンによる脱離性基を表す。 R^4 は、置換又は無置換アルキル基を表す。 a 、 b 及び c は、それぞれ共重合体中の繰り返し単位 (A)、(B) 及び (C) のモル分率を表す。】で表される繰り返し単位のうち、繰り返し単位 (B) 及び繰り返し単位 (C) を必須とし、更に繰り返し単位 (A) を有していてもよい構造をもつものであることを特徴とする請求項 1 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

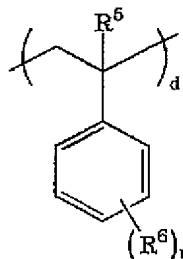
【請求項 3】 前記繰り返し単位のモル分率における c は、 $5 \sim 50$ モル％であり、 $a + b$ は、 $50 \sim 95$ モル％であることを特徴とする請求項 2 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項 4】 前記繰り返し単位のモル分率における a 及び b は、 $0.2 \leq b / (a + b) \leq 0.95$ を満たすことを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項 5】 前記 R^4 は、プロトンによる脱離性基であることを特徴とする請求項 2、3 又は 4 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項 6】 更に、下記一般式 (2)；

【化 2】



(D)

(2)

【式中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は、

$10^{-10} \sim 1.500 \times 10^{-10}$ m/秒であることを特徴とするプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項 2】 前記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、下記一般式 (1)；

【化 1】

プロトンによって脱離が生じない置換基を表す。 n は、 $0 \sim 5$ の整数を表す。 d は、共重合体中の繰り返し単位 (D) のモル分率を表す。】で表される繰り返し単位 (D) を必須とすることを特徴とする請求項 2、3、4 又は 5 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項 7】 前記繰り返し単位のモル分率における c は、 $5 \sim 45$ モル％であり、 $a + b$ は、 $50 \sim 90$ モル％であり、 d は、 $5 \sim 30$ モル％であることを特徴とする請求項 6 記載のプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトンによる脱離性基を有する共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、遊離プロトンの作用により脱離して水素原子に交換することができる基を有し、このような基が水素原子に交換されると、アルカリ水溶液への溶解性等の特性が変化するという性質を有する。このような共重合体をプロトン供与体となる酸触媒と共存させて、光、プラズマ、放射線等を照射したり加熱したりすることにより酸触媒から遊離プロトンを発生させると、照射及び加熱の前後でアルカリ水溶液への溶解性等の特性が大きく変化する。このような特性を生かすことにより、例えば、フォトソグラフィ用材料や酸触媒の作用により発生するオレフィンの体積膨張を利用した低吸縮化材料等の化学工業における様々な用途に応用することができることになる。

【0003】このようなプロトンによる脱離性基を有する共重合体においては、各種基板との密着性、遊離プロトンによる処理前のアルカリ水溶液に対する溶解抑制性と処理後のアルカリ水溶液への溶解性とのバランスに優

れることにより、例えば、フォトリソグラフィ用材料として用いる場合に現像液溶解部と非溶解部とのコントラスト等の現像性を十分に高めることができるようなものが望まれている。例えば、基板密着性や現像性については、重合体中にヒドロキシル基を導入することにより改善できることが知られている。この点について特開2000-275843号公報には、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを重合した共重合体を含む化学増幅型レジスト組成物に関し、共重合体にヒドロキシル基を導入することにより、基板との密着性を確保し、また、レジストの解像度やドライエッチング耐性が向上することが開示されている。しかしながら、ヒドロキシル基は共重合体の側鎖に導入されており主鎖からかなり離れていることから、共重合体の性質を大きく変えて基板密着性や現像性等をより向上するための工夫の余地があった。

【0004】特開2000-206694号公報には、主鎖にメチロール基を有する感光性樹脂に関し、 α -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルを有する重合体を含むことによりアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物が開示されている。しかしながら、この感光性樹脂は、共重合体中にベンゼン環をもたないことから、例えば、レジスト樹脂として用いた場合、耐薬品性や耐エッチング性に劣ることになり、このような点において工夫の余地があった。

【0005】特開2000-131847号公報には、ヒドロキシメチルアクリレートを共重合することによって得られるレジスト組成物に関し、ヒドロキシメチル基と α -ブチル基を含む脱離する基とを有する単量体を必須として重合することにより得られる共重合体が、感度やレジストパターン形状に優れ、基板密着性、耐ドライエッチング性を有することが開示されている。なお、他の共重合できる成分としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、4- α -ブトキシスチレン等が挙げられている。しかしながら、このようなレジスト組成物はArFレジスト用に好適で優れたものであるが、耐薬品性や耐エッチング性に優れるベンゼン環に代表される芳香族環を共重合体中に導入すると、ベンゼン環がArFエキシマレーザー（波長193nm）を吸収してしまう、すなわち不透明となり、膜の表面部分しか感光させることができなくなることから、共重合成分における芳香族環を有する単量体やその割合について設定することにより、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性のすべての特性においてより優れたものとする工夫の余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用

途に好適に適用することができるプロトンによる脱離性基を有する共重合体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、プロトンによる脱離性基を有する共重合体について種々検討した結果、例えば、共重合体を感光性レジスト樹脂等の用途で用いる場合、被膜を形成してアルカリ水溶液で現像するには共重合体の水へのなじみが重要であることに着目し、それには共重合体へのヒドロキシル基の導入が有効であり、それも側鎖ではなく主鎖の近くに導入することで共重合体の性質を大きく変えることが可能であることを見いだした。主鎖の近くにヒドロキシル基を導入して共重合体の性質を大きく変えるには、1個の炭素原子を介してヒドロキシル基と主鎖とを結合させることでヒドロキシル基を共重合体に導入することが効果的であり、これにより水系現像液等の極性の強い現像液に対する共重合体のなじみがよくなり、微細な凹凸等の現像時に現像液が凹部にまでよく浸透して解像度が向上することになり、また、ヒドロキシル基の極性に由来して基板密着性も向上することを見いだした。なお、ポリビニルアルコールのように、ヒドロキシル基が主鎖に直接結合したものとすると、主鎖の回転自由度が低下し、かつポリマー分子間の相互作用が強くなりすぎてフレキシビリティ（柔軟性）が低下したり、ビニルアルコールモノマーが極めて不安定であることから、共重合体の製法上ビニルエステルモノマーの共重合体を加水分解する操作が必要となり共重合体製造のための操作が煩雑となる。

【0008】また共重合体の主鎖の近くにヒドロキシル基を導入することに加え、芳香族環、特にスチレンを用いてベンゼン環を導入すると、例えば、レジスト材料の用途で用いる場合、耐薬品性、耐エッチング性等に優れることになるが、その反面疎水性が強くなり現像液のなじみが悪くなるという欠点を有することに着目し、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $20 \times 10^{-10} \sim 1500 \times 10^{-10}$ m/秒であるものとする、疎水性が強くなることによる欠点を解消しつつ、耐薬品性、耐エッチング性等に優れることになり、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性がいずれも高いレベルで発揮されて上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち本発明は、1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有する共重合体であって、上記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $20 \times 10^{-10} \sim 1500 \times 10^{-10}$ m/秒であるプロトンによる脱離性基を有する共重合体である。このように本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、アルコール性水酸基と芳香族環とプロトンによ

る脱離性基を有する共重合体である。以下に、本発明を詳述する。

【0010】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有するものである。主鎖とは、繰り返し単位（単量体単位）どうしが結合して形成されている鎖の部分の意味する。ヒドロキシル基と主鎖とを結合している炭素原子は、置換基を有していてもいなくてもよく、また、置換基についても特に限定されるものではなく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族環等のいずれでもよい。また、芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が好適であり、中でもベンゼン環が好ましい。芳香族環は、置換基を有していてもいなくてもよく、また、置換基についても特に限定されるものではなく、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族環等のいずれでもよい。

【0011】上記プロトンによる脱離性基とは、遊離プロトンによる作用により脱離して水素原子に交換される基を意味する。このときの条件としては特に限定されるものではない。なお、遊離プロトン共重合体を与えるには、プロトン供与体となる酸触媒を共重合体と共存させて、光、プラズマ、放射線等を照射したり加熱したりすることにより酸触媒から遊離プロトンを発生させることにより行うことができる。このような酸触媒としては、オニウム塩、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸；塩酸、硫酸、硝酸等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】本発明においては、上記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $20 \times 10^{-10} \sim 1500 \times 10^{-10}$ m/秒である。 20×10^{-10} m/秒未満

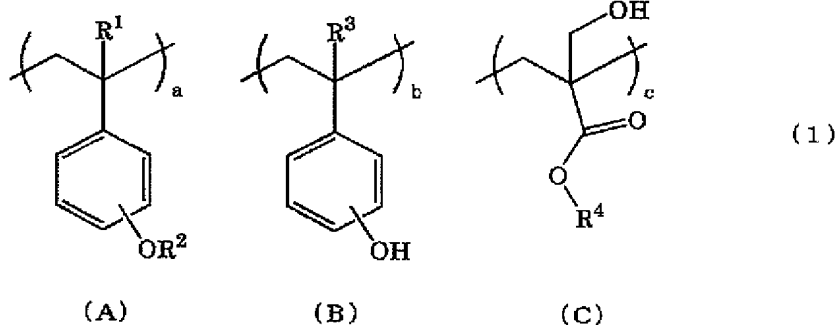
であると、現像する場合に現像液に対する共重合体のなじみが充分ではなくなり、 1500×10^{-10} m/秒を超えると、プロトンによる脱離性基の脱離前後での溶解速度差が小さくなり、露光部と未露光部のコントラストが充分ではなくなる。好ましくは、 30×10^{-10} m/秒以上であり、また、 1200×10^{-10} m/秒以下である。更に好ましくは、 30×10^{-10} m/秒以上であり、また、 1000×10^{-10} m/秒以下である。特に好ましくは、 30×10^{-10} m/秒以上であり、また、 800×10^{-10} m/秒以下である。最も好ましくは、 30×10^{-10} m/秒以上であり、また、 600×10^{-10} m/秒以下である。

【0013】上記アルカリ溶解速度は、共重合体の膜を基板上に形成し、それをアルカリ溶液に浸漬したときの1秒あたりの溶解膜厚（m/秒）により示される。測定方法としては、共重合体を乾燥膜厚が $1 \mu\text{m}$ の厚みになるようにテトラメチルジシラザンで疎水化処理したシリコン基板にスピンコート法により塗布し、その基板を 130°C のホットプレートで加熱して溶媒を揮発させ、その基板を 23°C でアルカリ溶液に所定時間（例えば、120秒程度）浸漬し、浸漬前後の膜厚を「DEKTAKE I I A 表面あらさ測定システム」（商品名、日本真空技術社製）を用いて測定する方法が好適である。膜厚の測定は膜の一部をシリコン基板に達するまで削り、段差の高さを測定する。溶解速度は、浸漬前の膜厚から浸漬後の膜厚を減じ、浸漬時間で除算することによって求める。120秒以内に膜がすべて溶解するならば、浸漬前の膜厚を溶解に要した時間で除算して求める。アルカリ溶液としては、4.5質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いる。

【0014】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位のうち、繰り返し単位（B）及び繰り返し単位（C）を必須とし、更に繰り返し単位（A）を有していてもよい構造をもつものであることが好ましい。

【0015】

【化3】



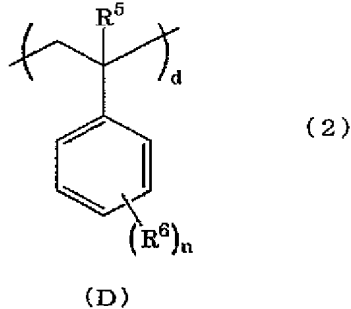
【0016】式中、 R^1 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、プロトンによる脱離性基を表す。 R^4 は、置換又は無置換アルキ

ル基を表す。 a 、 b 及び c は、それぞれ共重合体中の繰り返し単位（A）、（B）及び（C）のモル分率を表す。

【0017】また本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、更に、下記一般式(2)で表される繰り返し単位(D)を必須とすることが好ましい。

【0018】

【化4】



【0019】式中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は、プロトンによって脱離が生じない置換基を表す。 n は、0～5の整数を表す。 d は、共重合体中の繰り返し単位(D)のモル分率を表す。

【0020】このような共重合体では、(1)繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)の2種を必須とする形態、(2)繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)の3種を必須とする形態、

(3)繰り返し単位(B)、繰り返し単位(C)及び繰り返し単位(D)の3種を必須とする形態、並びに、

(4)繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)、繰り返し単位(C)及び繰り返し単位(D)の4種を必須とする形態が挙げられる。これらの繰り返し単位はそれぞれ同一でもよく異なってもよい。また、上述した4つの形態のうち(4)の形態が、遊離プロトンによる処理前後でのアルカリ水溶液への溶解性の変化が大きく、かつ、各種基板との密着性や現像性をより高められ、更には耐薬品性や耐エッチング性を発揮できるので好ましい形態である。また、これらの繰り返し単位の付加形態としては、ランダム状、ブロック状、交互状等が挙げられるが、ランダム状が好ましい。

【0021】本発明の共重合体において、各種基板との密着性は、主に繰り返し単位(B)及び繰り返し単位

(C)により発現することになる。また、遊離プロトンによる処理前の溶解抑制性は、繰り返し単位(A)及び繰り返し単位(C)により発現することになるが、この特性については、(C)がプロトンによる脱離性基を有しない場合には(A)の寄与度が大きい。更に、処理後のアルカリ水溶液への溶解性は、繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)により発現することになるが、例えば、繰り返し単位(B)と繰り返し単位(C)とを比べると、 R^4 がプロトンによる脱離性基である場合には、繰り返し単位(C)の寄与度が大きいと考えられる。また更に、耐薬品性及び耐エッチング性は、繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及

び繰り返し単位(D)により発現することになるが、この特性については、フェノールのように酸性ではなく、プロトンによる反応性置換基も持たない芳香族環を有する、主に繰り返し単位(D)の寄与度が大きいと考えられる。本発明では、これらの繰り返し単位的作用が相乗的に発揮されると共に、共重合体の上記各特性のすべてが向上されることになり、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)を必須とすることにより初めて遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、これらに加えて繰り返し単位(A)及び/又は繰り返し単位(D)を必須とすることで、上記各特性がより高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができることになる。

【0022】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体では、一般式(1)において、繰り返し単位のモル分率における a 、 b 及び c としては、 c が5～50モル%、 $a+b$ 、すなわち a と b との合計が50～95モル%であることが好ましい。これにより、本発明の作用効果が充分に発揮されることになる。より好ましくは、 c が5～20モル%、 $a+b$ が80～95モル%である。なお、上記の各繰り返し単位のモル分率においては、共重合体を構成する繰り返し単位中、 a 、 b 及び c の合計を100モル%とする。

【0023】また、本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体が、更に繰り返し単位(D)を必須とする場合に、一般式(1)及び一般式(2)において、繰り返し単位のモル分率における a 、 b 、 c 及び d としては、 c が5～45モル%、 $a+b$ 、すなわち a と b との合計が50～90モル%、 d が5～30モル%であることが好ましい。これにより、本発明の作用効果がより充分に発揮されることになる。より好ましくは、 c が5～20モル%、 $a+b$ が50～90モル%、 d が5～30モル%である。なお、上記の各繰り返し単位のモル分率においては、共重合体を構成する繰り返し単位中、 a 、 b 、 c 及び d の合計を100モル%とする。

【0024】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体では、繰り返し単位(A)を有する場合、 a 及び b が、 $0.2 \leq b/(a+b) \leq 0.95$ を満たすことが好ましい。すなわち、繰り返し単位のモル分率における a と b との合計を100モル%としたとき、 b が20～95モル%であることが好ましい。20モル%未満であると、基板密着性や現像性が充分に得られなくなるおそれがあり、95モル%を超えると、遊離プロトンによる処理前の溶解抑制性が不十分となり、現像性が低下するおそれがある。より好ましくは、 b が50モル%以上であり、また、90モル%以下である。

【0025】上記一般式(1)における R^2 であるプロトンによる脱離性基としては、 t -ブチル基、イソプロピル基等の分枝状アルキル基；シクロブチル基、シクロ

ペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の脂環式骨格が一般式 C_nH_{2n} (n は、3以上の整数)で表されるシクロアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が直鎖又は分枝状のアルキル基で置換された基；シクロアルキル基に橋かけ炭化水素が導入されたスピロヘプタン、スピロオクタン等のスピロ環を有する化合物から形成される基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、3-オキソシクロヘキシル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、 t -ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のヘテロ原子を有する官能基；イソボルニル基、アダマンチル基、1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基や、ノルボルニル環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ツジャン、サビネン、ツジョン、カラシ、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、カンフェン、トリシレン等の化合物から形成されるテルペン環を有する置換基；コレステリック環、胆汁酸、ジギタロイド類、ステロイドサポニン類等のステロイド骨格や、多環状化合物から形成される基等が好適である。これらは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基等で置換されていてもよい。

【0026】上記一般式(1)における R^2 としては、上記に例示したプロトンによる脱離性基の中でも、 t -ブチル基、 t -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、又はトリメチルシリル基が好ましい。これにより、本発明の作用効果をより充分に発揮することが可能となる。また本発明の共重合体にあっては、遊離プロトンによる脱離性やアルカリ水溶解速度等の物性を損なわない範囲で、共重合体の骨格となる炭化水素の水素原子は、その他の基で置換されていてもよい。また、共重合体に導入される芳香環においても同様に水素原子以外の置換基で置換されていてもよい。

【0027】上記水素原子以外の置換基としては、アルキル基(エチル基、 t -ブチル基等)等の有機基；アルコキシ基；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アミノ基；スルホン基及びハロゲン元素等が好適である。また、その他の置換基は、カルボン酸塩やアンモニウム塩、4級アンモニウム塩、金属塩等の構造になっていてもよい。

【0028】上記一般式(1)における R^4 である置換又は無置換アルキル基としては、 t -ブチル基、イソプロピル基等の分枝状アルキル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等

の脂環式骨格が一般式 C_nH_{2n} (n は、3以上の整数)で表されるシクロアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が直鎖又は分枝状のアルキル基で置換された基等が好適である。これらは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基等で置換されていてもよい。

【0029】上記一般式(1)における R^4 としては、上記に例示した置換又は無置換アルキル基の中でも、プロトンによる脱離性基であることが好ましく、特に酸素原子に結合する炭素原子が3級炭素原子である基、すなわち一般式(1)において R^4 は、 t -ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルアダマンチル基又は1-エチルアダマンチル基であることが好ましい。

【0030】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、重量平均分子量(Mw)が2000以上であることが好ましく、また、5000以下であることが好ましい。2000未満であると耐熱性が劣る場合があり、5000を超えると遊離プロトンによる処理前後でのアルカリ水溶液への溶解性の変化の差が充分ではなく、本発明の作用効果を充分に発揮することができない場合がある。より好ましくは、2500以上であり、また、2500以下である。更に好ましくは、3000以上であり、また、1500以下である。なお、本明細書中、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算での重量平均分子量を意味する。

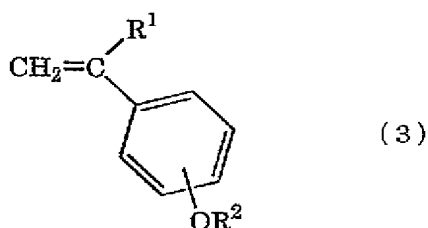
【0031】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体を製造する方法としては、繰返し単位(A)及び繰返し単位(C)を必須とする、又は、これに加えて繰返し単位(D)を必須とする共重合体を製造する工程を行った後、繰返し単位(A)が有する R^2 で表される基を一部又は全部脱離させて水素原子と交換することにより繰返し単位(B)を形成する工程を行う方法等が好適である。このような製造方法により、上述した本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体のうち、(1)繰返し単位(B)及び繰返し単位(C)の2種を必須とする形態、(2)繰返し単位(A)、繰返し単位(B)及び繰返し単位(C)の3種を必須とする形態、(3)繰返し単位(B)、繰返し単位(C)及び繰返し単位(D)の3種を必須とする形態、並びに、(4)繰返し単位(A)、繰返し単位(B)、繰返し単位(C)及び繰返し単位(D)の4種を必須とする形態を効率よく製造することができることになる。また、繰返し単位(B)を形成する単量体及び繰返し単位(C)を形成する単量体

を、又は、これに加えて繰り返し単位(A)を形成する単量体や繰り返し単位(D)を形成する単量体を所定量となるように含んだ単量体成分を用いて重合することによって本発明の共重合体を得ることもできる。

【0032】上記繰り返し単位(A)を形成する単量体としては、下記一般式(3)；

【0033】

【化5】



【0034】(式中、R¹及びR²は、上記と同じ。)で表される化合物等が好適である。このような化合物としては、ヒドロキシステレン類にオレフィン類が付加した構造を有する化合物が好適に用いられる。

【0035】上記ヒドロキシステレン類としては、2-ヒドロキシステレン、3-ヒドロキシステレン、4-ヒドロキシステレン等が好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。また、これらは、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等で置換されたものであってもよい。これらの中でも、4-ヒドロキシステレンを用いることが好ましい。

【0036】上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、ブタジエン等の炭素数4~20の鎖状オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン等のシクロオレフィン類；ノルボルニレン、ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2,5-ジエン、5-ノルボルネン-2-メタノール、ビスクロ[2.2.2]オクト-2-エン、ビスクロ[2.2.2]オクト-2,5-ジエン、ビスクロノナジエン、ジシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンダイマー、ビスシクロペンタジエンアセテート、アダマンタン、2-メチレンアダマンタン等の多環式シクロオレフィン類；カンフェン、ターピネオール、ターピネン-4-オール、α-ターピネン、γ-ターピネン等のオレフィンテルペン類；アリルアルコール、クロチルアルコール、アリルカルビノール等のオレフィンアルコール類；アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等のオレフィンアルデヒド類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、コハク酸等のオレフィンカルボン酸；アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステル類；メチルビニルケトン、エチリデンアセトン、メシチルオキシド等のオレフィンケトン類；メチルビニルエーテル、エチルビ

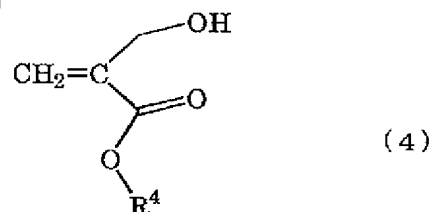
ニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらは、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等で置換されたものであってもよい。このようなオレフィン類の好ましい形態としては、イソブチレンを含むようにすることである。この場合、主成分として含むようにすることが好ましい。

【0037】特に繰り返し単位(A)を形成する単量体としては、一部又は全部脱離して繰り返し単位(B)に変換することが容易である、4-*t*-ブトキシステレン、3-*t*-ブトキシステレン、2-*t*-ブトキシステレンが好ましく、4-*t*-ブトキシステレンがより好ましい。

【0038】上記繰り返し単位(C)を形成する単量体としては、下記一般式(4)；

【0039】

【化6】

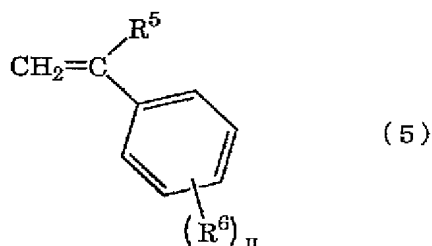


【0040】(式中、R⁴は、上記と同じ。)で表される化合物等が好適である。このような化合物としては、メチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*t*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、イソプロピル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*n*-プロピル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*n*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルシクロヘキシル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルシクロヘキシル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルシクロペンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルシクロペンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルアダマンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルアダマンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート等が好適であるが、特にR⁴がプロトンによる脱離性基であるものが好ましく、酸素原子に結合している炭素原子が3級炭素原子であるとより好ましく、*t*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレートが更に好ましい。

【0041】上記繰り返し単位(D)を形成する単量体としては、下記一般式(5)；

【0042】

【化7】



【0043】(式中、 R^5 は、上記と同じ。)で表される化合物、すなわちスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等が用いられる。

【0044】上記共重合体の製造方法においては、

(1)の形態や(2)の形態の共重合体を製造する場合には、繰返し単位(A)を形成する単量体及び繰返し単位(C)を形成する単量体を必須として含む単量体成分におけるこれらの必須の単量体の使用量を、cが5~50モル%、 $a+b$ が50~95モル%の範囲内となるように設定することが好ましく、(3)の形態や

(4)の形態の共重合体を製造する場合には、繰返し単位(A)を形成する単量体、繰返し単位(C)を形成する単量体及び繰返し単位(D)を形成する単量体を必須として含む単量体成分におけるこれらの必須の単量体の使用量を、cが5~45モル%、 $a+b$ が50~90モル%、dが5~30モル%の範囲内となるように設定することが好ましい。

【0045】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体においては、本発明の作用効果を奏することになる限り、必須の繰返し単位を形成する単量体以外の単量体を1種又は2種以上用いてもよい。このような単量体としては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート等のアクリル酸とそのエステル類；メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート等のメタクリル酸とそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有モノマー；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；フマル酸；フマル酸エステル類；無水マレイン酸；無水マレイン酸類等が好適である。

【0046】本発明の共重合体を製造する工程における共重合方法としては、重合開始剤を用いる重合方法；イオン化放射線、電子線等の放射線や紫外線を照射する重合方法；加熱による重合方法等の従来公知の種々の方法を用いることができる。また、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等のいずれの重合方法でもよいが、特に重合開始剤を用いる溶液重合が好ましい。

【0047】上記共重合方法において、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ- t -ブチルパーオキシド等の過酸化化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメ

チルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。中でも、シアノ基を有さない重合開始剤であるジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を使用することが好ましい。また、共重合の条件としては、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0048】上記製造方法においては、繰返し単位(A)が有する R^2 で表される基を一部又は全部脱離させて水素原子と交換することにより繰返し単位(B)を形成する工程を行うことになるが、このような工程では、例えば、繰返し単位(A)及び繰返し単位

(C)を必須として有する共重合体を溶剤に溶解させ、酸触媒を用いて繰返し単位(A)が有する R^2 で表される基を一部又は全部脱離する方法等が好適に適用される。この際に、生成する共重合体における繰返し単位(B)のモル分率が上述した範囲内となるように、反応条件等を適宜設定することが好ましい。この場合に用いられる酸触媒としては、上述したものと同様のもの等が好適である。また、反応速度を抑制しやうい速度にするために、温度を30~70℃で行うことが好ましい。より好ましくは、40~60℃で行う。更に好ましくは、酸触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いる。

【0049】本発明の共重合体や本発明における製造方法により製造される共重合体中に、上述したような必須の構造が存在することを確認する手段としては、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等が好適に適用される。

【0050】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、遊離プロトンが共存すると遊離プロトンによる作用を受け、作用前と比してアルカリ水溶液等への溶解性が著しく高まる性質を持ち、かつ、基板への密着性が良好であり、現像性、耐薬品性、耐エッチング性に優れるため、フォトリソグラフィ用材料や酸触媒の作用により発生するオレフィンの体積膨張を利用した低収縮化材料等の化学工業における様々な用途に好適に適用することができる共重合体として有用である。

【0051】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0052】実施例1 (共重合体A)

重合反応

攪拌装置、窒素導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlのフラスコに酢酸エチル553部を仕込み、窒素置換しながら80℃まで昇温した。ここに、予め用意しておいたp- t -ブトキシスチレン(PBS)699g、 t -ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート(t -BHMA)111gからなる単量体混合物の15質量%をフラスコに投入した。続いて、ジメチル2,

2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業社製、商品名「V-601」)116g、酢酸エチル194gからなる開始剤溶液の15質量%をフラスコに投入して重合を開始した。重合開始10分後、単量体混合物及び開始剤溶液の滴下を開始し、単量体混合物は5時間50分かけて、開始剤溶液は6時間20分かけて、それぞれ滴下を終了した。その後90分間熟成を行った。重合中は内部温度を $80 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。このようにして得られた共重合体を東ソー社製、HLC-8120GPCを用いて分子量の測定を行った結果、重量平均分子量5700、分子量分布(M_w/M_n)1.68であった。残存モノマーの測定から、PBSの重合率は90モル%、*t*-BHMAの重合率は95モル%であった。よって、得られた共重合体の構造はPBS単位84モル%、*t*-BHMA単位16モル%と算出された。

【0053】選択的脱離反応

重合反応で得られた共重合体をメタノールで沈殿精製した後、この共重合体100部をジオキサン200部、アセトン150部の混合溶剤に溶解し、重合反応と同様の反応器を用いて 45°C まで昇温した。そこに、酸触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸0.04部を加えて選択的脱離反応を開始した。酸触媒添加10分後、冷却管を通過したイソブテンが確認された。反応中、反応液をサンプリングして30倍以上のイオン交換水中に投入して沈殿させ、ポリマーをプフナー漏斗でろ別し、イオン交換水でよくすすいだ。取り出したポリマーを真空乾燥機で乾燥させた後に、重ジメチルスルホキシドに溶解させNMR測定し、芳香族プロトンと*t*-ブチル基のプロトンの比から、脱離反応の進行度をモニターした。PBS単位30モル%、*p*-ヒドロキシスチレン(PHS)単位54モル%、*t*-BHMA単位16モル%からなる構造まで脱離が進行した時に、氷水で急冷して反応を停止し、その後反応溶液を4500部のイオン交換水に投入して、沈殿精製を行った。沈殿を濾過、乾燥させて、粉末状の共重合体(A)を得た。GPCによる分子量測定結果は、重量平均分子量4900、分子量分布(M_w/M_n)1.59であった。また、酸価の測定及びNMRチャートから、この反応条件では、*t*-BHMA単位の*t*-ブチル基は脱離していなかった。

【0054】物性確認

得られた共重合体のフォトリソグラフィー物性を確認するため、ジオキサン50gに共重合体(A)20gを溶解し、トリフルオロメタンスルホン酸0.2部を添加して、 100°C で1時間反応させた。反応前後の共重合体(A)をスピンコートで乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ の厚みになるように、テトラメチルジシラザンで疎水化処理したシリコン基板にコートし、 23°C にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの4.5%水溶液に浸漬した際の溶解膜厚を日本真空技術社製、DEKTAK IIA表面あらさ測定システムにて測定することにより、アル

カリ水溶解速度($\text{m}/\text{秒}$)を測定した。膜厚の測定は膜の一部をシリコン基板に達するまで削り、段差の高さを測定した。溶解速度は、浸漬前の膜厚から浸漬後の膜厚を減じ、浸漬時間で除算することによって求めた。120秒以内に膜がすべて溶解するならば、浸漬前の膜厚を溶解に要した時間で除算して求めた。

【0055】共重合体(A)は、反応前の溶解速度が $300 \times 10^{-10} \text{ m}/\text{秒}$ であり、反応後の溶解速度が $3000 \times 10^{-10} \text{ m}/\text{秒}$ 以上と大きな溶解速度差となり、酸触媒反応前後でのアルカリ水溶解速度が大きく変化するうえ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬した際に膜のはがれやクラックが生じず、シリコン基板に対する密着性も良好であり、フォトリソグラフィー用の重合体として好ましいことが分かった。結果を表1に示す。

【0056】実施例2(共重合体B)

選択的脱離反応を、PBS単位33モル%、PHS単位51モル%、*t*-BHMA単位16モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(B)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

【0057】実施例3(共重合体C)

単量体混合物として、PBS614g、*t*-BHMA118g、スチレン78gからなるものを用い、選択的脱離反応を、PBS単位21モル%、PHS単位49モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(C)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

【0058】実施例4(共重合体D)

選択的脱離反応を、PBS単位26モル%、PHS単位44モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例3と同様の操作を行い共重合体(D)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

【0059】実施例5(共重合体E)

選択的脱離反応を、PBS単位18モル%、PHS単位52モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例3と同様の操作を行い共重合体(E)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

【0060】実施例6(共重合体F)

単量体混合物として、PBS583g、*t*-BHMA121g、スチレン106gからなるものを用い、選択的脱離反応を、PBS単位17モル%、PHS単位48モル%、スチレン単位20モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(F)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

【0061】比較例1(共重合体G)

選択的脱離反応を、PBS単位9モル%、PHS単位56モル%、スチレン単位20モル%、t-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例6と同様の操作を行い共重合体(G)を得て、物

性確認を行った。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

共重合体の名称		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
重合モノマー組成 (g)	PBS	699	699	614	614	614	583	583
	t-BHMA	111	111	118	118	118	121	121
	スチレン	—	—	78	78	78	106	106
開始剤 V-601 (g)		116	116	116	116	116	116	116
重合体の構造単位 (モル%)	(A)	30	33	21	26	18	17	9
	(B)	54	51	49	44	52	48	56
	(C)	16	16	15	15	15	20	20
	(D)	—	—	15	15	15	16	16
分子量Mw		4900	5200	4900	5100	4800	5100	5000
Mw/Mn		1.59	1.56	1.64	1.60	1.61	1.70	1.72
アルカリ溶解速度 ($\times 10^{-10}$ m/秒)		300	70	260	30	510	280	1800
酸触媒反応後のアルカリ溶解速度 ($\times 10^{-10}$ m/秒)		3000以上	3000以上	3000以上	3000以上	3000以上	2700	2700
フトリソグラフィー物性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

【0063】表1について、以下に説明する。重合モノマー組成において、PBSとは、p-tert-ブトキシスチレンであり、t-BHMAとは、t-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレートである。重合体の構造単位において、(A)は、PBSにより形成される構造単位であり、(B)は、PBSにおける選択的脱離反応により形成される構造単位であり、(C)は、t-BHMAにより形成される構造単位であり、(D)は、スチレン

により形成される構造単位である。

【0064】

【発明の効果】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、上述のような構成よりなるので、遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鴻巣 修
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72)発明者 後藤 伸一
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72)発明者 荒川 元博
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72)発明者 宇賀村 忠慶
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
Fターム(参考) 2H025 AA04 AA06 AA07 AA08 AA09
AA14 AB16 AB20 AC01 AC03
AD03 BE00 BG00
4J100 AB07P AB07Q AL29R BA03Q
BA04P BA76P BC02P BC03P
BC03R BC04P BC04R BC07P
BC09R BC43P BC43Q BC52P
BC53P CA05 CA31 DA39
HA08 JA38